

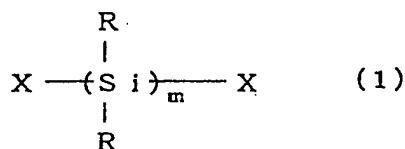


PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

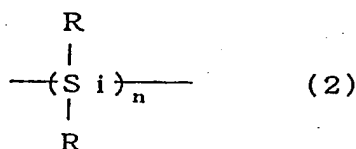
<p>(51) 国際特許分類6 C08G 77/60</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/29476</p> <p>(43) 国際公開日 1998年7月9日(09.07.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04893</p> <p>(22) 国際出願日 1997年12月26日(26.12.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/350461 1996年12月27日(27.12.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大阪瓦斯株式会社(OSAKA GAS COMPANY LIMITED)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 西田亮一(NISHIDA, Ryoichi)[JP/JP] 〒630-01 奈良県生駒市白庭台2丁目3-11 Nara, (JP) 川崎真一(KAWASAKI, Shinichi)[JP/JP] 〒610-03 京都府京田辺市大住小林18-3-103 Kyoto, (JP) 村瀬裕明(MURASE, Hiroaki)[JP/JP] 〒616 京都府京都市右京区太秦馬塚町27-110 Kyoto, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF POLYSILANES</p> <p>(54)発明の名称 ポリシラン類の製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A process for the preparation of polysilanes, characterized by treating a dihalosilane represented by general formula (1), wherein m is 1 to 3 and R is hydrogen, alkyl, aryl, alkoxy, amino or silyl, with two R's (when m is 1), four R's (when m is 2), or six R's (when m is 3) being the same or different from each other; and X is halogeno with Mg or a Mg-base alloy in an aprotic solvent in the presence of a Li salt and a metal halide to form a polysilane represented by general formula (2) wherein R is as defined above; and n is 2 to 1000.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{X} - \text{Si} - \text{X} \\   \\ \text{R} \end{array} \quad (1)</math> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \\   \\ \text{R} \end{array} \quad (2)</math> </div> </div>		

(57) 要約 ポリシラン類の製造方法であって、一般式



(式中 m は、1 ~ 3 である : R は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基またはシリル基を表す。m = 1 の場合には 2 つの R が、m = 2 の場合には 4 つの R が、m = 3 の場合は 6 つの R が、それぞれ同一でもあるいは 2 つ以上が相異なっているもよい : X は、ハロゲン原子を表す)

で示されるジハロシランを非プロトン性溶媒中で Li 塩および金属ハロゲン化物の共存下に Mg または Mg 合金を作用させることにより、一般式



(式中 R は、出発原料に対応して上記に同じ : n は、2 ~ 1000 である) で示されるポリシランを形成させることを特徴とする方法。

PCT に基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載された PCT 加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SD	スーダン
AT	オーストリア	GB	イギリス	MC	モナコ	TD	チャド
AZ	アゼルバイジャン	GG	ジョージア	MD	モルドバ	TG	トーゴ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナファソ	GU	グアテマラ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	DE	ドイツ	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	EL	ギリシャ	MW	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
BS	バハマ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ベトナム
BT	ブータン	IT	イタリア	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CA	カナダ	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CC	ココス (キリング) 諸島	JP	日本	NO	ノルウェー		
CD	コンゴ民主共和国	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CF	中央アフリカ共和国	KG	キルギス	PL	ポーランド		
CG	コンゴ共和国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CH	スイス	LA	ラオス	RO	ルーマニア		
CI	コートジボワール	LV	リベリア	RU	ロシア連邦		
CK	クック	LR	ラトビア	SE	スウェーデン		
CM	カメルーン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
CN	中国	LU	ルクセンブルグ	SI	スロベニア		
CO	コロンビア	UN	ユニオン				
CR	コスタリカ						
CU	キューバ						
CV	カボベルデ						
CY	キプロス						
DE	ドイツ						
EE	エストニア						

## 明 細 書

## ポリシラン類の製造方法

## 技 術 分 野

本発明は、ポリシラン類の製造方法に関する。

## 背 景 技 術

5

ポリシラン類は、セラミックス前駆体；フォトレジスト、有機感光体、光導波路、光メモリなどの光・電子材料などとして注目されている。

従来、ポリシランの製造方法としては、金属ナトリウムなどのアルカリ金属を用いて、トルエン溶媒中のジアルキルジハロシランあるいはジハロテトラアルキルジシランを100℃以上の温度で強力に攪拌し、還元的にカップリングさせる方法が知られている {J. Am. Chem. Soc., 103 (1981)7352}。しかしながら、この方法は、空气中で発火するアルカリ金属を加熱し、強力に攪拌・分散させる必要があるため、工業的規模での生産に際しては安全性に大きな問題があり、また、分子量分布が多峰性になるなど品質に関しても問題がある。

これらの諸欠点を克服すべく、例えば、下記の様な幾つかの新しいポリシラン類の製造方法が提案されている。

(a) ビフェニルなどでマスクしたジシレンをアニオン重合させる方法 (特開平1-23063号公報)。

20

(b) 環状シラン類を開環重合させる方法 (特開平5-170913号公報)。

(c) ヒドロシラン類を遷移金属錯体触媒により脱水素縮重合させる方法 (特公平7-17753号公報)。

5 (d) ジハロシラン類を室温以下の温度で電極還元してポリシランを製造する方法 (特開平7-309953号公報)。

しかしながら、(a) および (b) の方法は、複雑なモノマーを合成する必要があるなど煩雑な操作を伴う、モノマー合成からのトータルの収率が低い、重合にアルキルリチウム試薬が必要なので、安全性に問題があるなどの難点がある。(c) の方法は、その反応機構上、分子  
10 量および得られたポリシランの構造 (例えば、架橋構造が形成されるなど) に関して、未だ多くの改良すべき点がある。

15 一方、(d) の方法は、高分子量で高品質のポリシランが安全に且つ高収率で得られる優れた技術であるが、特殊な反応装置である電解槽を必要とする。従って、高付加価値の用途向けのポリシランの製造には適しているが、付加価値のあまり高くない用途向けのポリシラン製造に  
20 は適した方法であるとは、いい難い。

従って、本発明の主な目的は、煩雑な操作を必要とすることなく、安全性に優れ、しかも安価に所望のポリシ

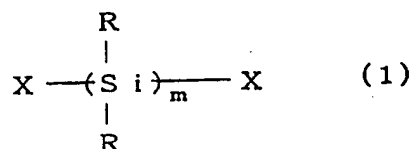
ランを製造しうる新たなポリシラン類の製造方法を提供することにある。

### 発 明 の 開 示

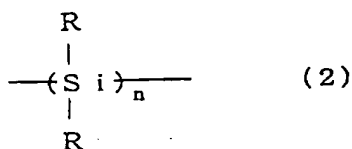
5 本発明者は、上記の如き従来技術の現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、特定のLi塩および特定の金属ハロゲン化物の共存下にハロシランにMgまたはMg系合金を作用させる場合には、従来技術の問題点が実質的に解消されるか乃至は大幅に軽減されることを見出した。

すなわち、本発明は、下記のポリシラン類の製造方法を10 提供するものである：

1. ポリシラン類の製造方法であって、一般式



15 (式中mは、1～3である：Rは、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基またはシリル基を表す。m=1の場合には2つのRが、m=2の場合には4つのRが、m=3の場合は6つのRが、それぞれ同一でもあるいは2つ以上が相異なっているいてもよい：Xは、ハロゲン原子を表す)  
20 で示されるジハロシランを非プロトン性溶媒中でLi塩および金属ハロゲン化物の共存下にMgまたはMg合金を作用させることにより、一般式



5 (式中Rは、出発原料に対応して上記に同じ：nは、2～1000である)で示されるポリシランを形成させることを特徴とする方法。

2. Li塩として、LiClを使用する上記項1に記載の方法。

3. 金属ハロゲン化物として、FeCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>、FeBr<sub>2</sub>、FeBr<sub>3</sub>、CuCl<sub>2</sub>、AlCl<sub>3</sub>、AlBr<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>4</sub>、CoCl<sub>2</sub>、VCl<sub>2</sub>、TiCl<sub>4</sub>、PdCl<sub>2</sub>、SmCl<sub>2</sub>およびSmI<sub>2</sub>の少なくとも1種を使用する上記項1または2に記載の方法。

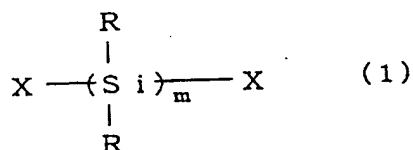
4. 金属ハロゲン化物として、FeCl<sub>2</sub>を使用する上記項3に記載の方法。

5. 金属ハロゲン化物として、CuCl<sub>2</sub>を使用する上記項3  
15 に記載の方法。

6. 金属ハロゲン化物として、ZnCl<sub>2</sub>を使用する上記項3に記載の方法。

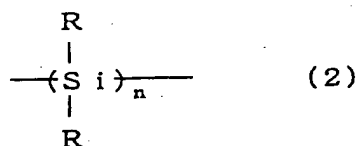
本発明において、出発原料として使用するハロシランは、一般式

20



(式中、 $m$ は、1～3である：Rは、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基またはシリル基を表す。 $m=1$ の場合には2つのRが、 $m=2$ の場合には4つのRが、 $m=3$ の場合は6つのRが、それぞれ同一でもあるいは2つ以上が相異なっているいてもよい：Xはハロゲン原子を表す)  
5 5  
で示されるジハロシランである。

また、本発明における反応生成物は、一般式



10

(式中Rは、出発原料に対応して、上記に同じ； $n$ は、2～1000である)

で示されるポリシランである。

一般式(1)で示されるジハロシランにおいて、 $m$ は、  
15 1～3であり、Rで示される水素原子、アミノ基、有機置換基(アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基)およびシリル基は、それぞれが同一であってもよく、2つ以上が相異なっているいても良い。より具体的には、 $m=1$ の場合には2つのRが、 $m=2$ の場合には4つのRが、 $m=3$ の場合  
20 には6つのRが、それぞれ同一であっても或いは2つ以上が相異なっているいても良い。

一般式(1)で表される化合物としては、 $m$ が1または

- 2であることが、より好ましい。アルキル基としては、炭素数1~10程度のものが挙げられ、これらの中でも炭素数1~6のものがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、炭素数1~10個のアルキル基を1つ以上置換基として有するフェニル基、p-アルコキシフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1~10程度のものが挙げられ、これらの中でも炭素数1~6のものがより好ましい。シリル基としては、ケイ素数1~10程度のものが挙げられ、これらの中でも、ケイ素数1~6のものがより好ましい。Rが上記のアミノ基、有機置換基およびシリル基である場合には、その水素原子の少なくとも1つが、他のアルキル基、アリール基、アルコキシ基などの官能基により置換されていても良い。このような官能基としては、上記と同様なものが挙げられる。
- 15     また、一般式(1)において、Xは、ハロゲン原子(Cl、F、Br、I)を表す。ハロゲン原子としては、Clがより好ましい。

- 20     本発明においては、一般式(1)で表されるジハロシランの1種を単独で使用しても良く、或いは2種を混合使用しても良い。ジハロシランは、できるだけ高純度のものであることが好ましく、例えば、液体のジハロシランについては、水素化カルシウムにより乾燥し、蒸留し



て使用することが好ましく、また、固体のジハロシランについては、再結晶法により、精製し、使用することが好ましい。

- 5 反応に際しては、ジハロシランを溶媒に溶解して使用する。溶媒としては、非プロトン性溶媒が広く使用でき、より具体的には、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1,4-ジオキサン、塩化メチレン
- 10 などの極性溶媒；トルエン、キシレン、ベンゼン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、*n*-デカン、シクロヘキサンなどの非極性溶媒が例示される。これらの溶媒は、単独でも、或いは2種以上の混合物としても使用できる。溶媒としては、極性溶媒の単独、2種以上の極性溶媒の
- 15 混合物、極性溶媒と非極性溶媒との混合物が好ましい。極性溶媒と非極性溶媒との混合物を使用する場合には、前者：後者＝1：0.01～20程度とすることが好ましい。単独で或いは他の溶媒との混合物として使用する極性溶媒としては、テトラヒドロフランおよび1,2-ジメトキシ
- 20 エタンがより好ましい。

溶媒中のジハロシランの濃度は、低すぎる場合には、重合が効率よく行われないのに対し、高すぎる場合には、

反応に使用するLi塩および金属ハロゲン化物が溶解しないことがある。従って、溶媒中のジハロシランの濃度は、通常0.05~20mol/l程度であり、より好ましくは0.2~15mol/l程度であり、特に好ましくは0.3~13mol/l程度である。

5 本発明で使用するLi塩としては、LiCl、LiNO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiClO<sub>4</sub>などが例示される。これらのLi塩は、単独で使用しても良く、或いは2種以上を併用しても良い。これらLi塩の中でも、LiClが最も好ましい。

10 Li塩の濃度は、低すぎる場合には、反応が進行しないのに対し、高すぎる場合には、還元されて析出したリチウムの量が多すぎて、所望の生成物であるポリシランのSi-Si主鎖結合が開裂して、その分子量が低下する。従って、溶媒中のLi塩の濃度は、通常0.05~5mol/l程度であり、より好ましくは0.1~4mol/l程度であり、特に好ましくは0.15~3.0mol/l程度である。

本発明で使用する金属ハロゲン化物としては、FeCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>、FeBr<sub>2</sub>、FeBr<sub>3</sub>、CuCl<sub>2</sub>、AlCl<sub>3</sub>、AlBr<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>4</sub>、CoCl<sub>2</sub>、VC1<sub>2</sub>、TiCl<sub>4</sub>、PdCl<sub>2</sub>、SmCl<sub>2</sub>、SmI<sub>2</sub>などが例示される。これらの金属ハロゲン化物の中でも、  
20 FeCl<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>およびCuCl<sub>2</sub>がより好ましい。溶媒中の金属ハロゲン化物の濃度は、低すぎる場合には、反応が十分

に進行しなくなり、一方、高すぎる場合には、反応に関与しなくなる。従って、溶媒中の金属ハロゲン化物の濃度は、通常0.01~6mol/l程度であり、より好ましくは0.02~4mol/l程度であり、特に好ましくは0.03~3mol/l程度である。

5 本発明において使用するMgまたはMg系合金の形状は、反応を行いうる限り特に限定されないが、粉体、粒状体、リボン状体、切削片状体、塊状体、棒状体、平板などが例示され、これらの中でも、表面積の大きい粉体、粒状体、リボン状体、切削片状体などが好ましい。MgまたはMg系合金の使用量は、通常ジハロシランに対して等モル（Mgとして）以上であり、より好ましくは3倍モル以上であり、最も好ましくは5倍モル以上である。MgまたはMg系合金は、一般式（1）で示されるジハロシランを還元して、一般式（2）で示されるポリシランを形成させるとともに、それ自身は酸化されて、ハロゲン化Mgを形成する。

10 本発明は、例えば、密閉可能な反応容器に一般式（1）で表されるジハロシラン、Li塩、金属ハロゲン化物およびMg（またはMg系合金）を溶媒とともに収容し、好ましくは機械的もしくは磁氣的に攪拌しつつ、反応を行わせる方法により行うことができる。反応容器は、密閉でき

る限り、形状および構造についての制限は特にはない。

反応容器内は、乾燥雰囲気であればよいが、乾燥した窒素または不活性ガス雰囲気であることがより好ましく、さらに脱酸素し、乾燥した窒素雰囲気或いは不活性ガス

5 雰囲気であることが特に好ましい。

攪拌を行う場合には、一般の反応の場合と同様に、攪拌速度が大きいほど、重合に必要な反応時間が短縮される。攪拌状態は、反応装置により異なるが、例えば、100mlナスフラスコを使用する場合には、長さ10mm以上の攪拌子を使用し、攪拌子の回転数を20回/分以上とすることにより、反応がより円滑に進行する。

反応時間は、原料ジハロシラン、Li塩、金属ハロゲン化物、Mg（および／またはMg合金）の量、必要に応じ行う攪拌速度などによって異なり得るが、30分程度以上であり、通常1～100時間程度である。反応時間を調整することにより、ポリシランの分子量制御が可能となる。

反応時の温度は、通常-20℃から使用する溶媒の沸点までの温度範囲内にあり、より好ましくは-10～50℃程度の範囲内にあり、最も好ましくは-5～35℃程度の範囲内に

20 ある。

#### 産業上の利用の可能性

本発明によれば、下記のような顕著な効果が達成され

る。

- (a) 市販の原料を用い、室温近傍の温度で攪拌操作を行うだけの簡便な方法で、分子量の揃ったポリシラン類を高収率で製造できる。
- 5 (b) 危険な試薬を使用せず、また過酷な反応条件を必要としないので、安全でかつ環境汚染などの危険性なく、ポリシラン類が製造できる。
- (c) 高価な試薬、電解槽などの特殊な反応装置を用いないので、安価にポリシラン類が製造できる。
- 10 (d) 反応時間および／または攪拌速度を調整するだけで、所望の分子量のポリシラン類を製造できる。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

#### 15 実施例 1

- 三方コックを装着した内容積100mlのナスフラスコに、粒状のマグネシウム6.0g、無水塩化リチウム(LiCl)1.6g、無水塩化第一鉄( $\text{FeCl}_2$ )0.96gを収容し、50℃で1mmHgに加熱減圧して、収容物を乾燥した後、乾燥アルゴンガスを
- 20 反応器内に導入し、さらに予めナトリウム-ベンゾフェノンケチルで乾燥したテトラヒドロフラン60mlを加え、室温で約30分攪拌した。これに予め蒸留により精製したメ

5 チルフェニルジクロロシラン6.4ml(40mmol)をシリンジで  
加え、室温で約12時間攪拌した。反応終了後、反応液を  
1N塩酸50ml中に投入し、さらにエーテル100mlで抽出した。  
エーテル層を純水50mlで2回洗浄し、エーテル層を無水硫  
酸マグネシウムで乾燥した後、エーテルを留去して低分  
子量体を含んだ粗ポリシランを得た。粗ポリシランを良  
溶媒テトラヒドロフラン20ml、貧溶媒エタノール400mlを  
用いて再沈殿した。

10 その結果、重量平均分子量14500（平均重合度121程度）  
のメチルフェニルポリシランが収率47%で得られた。

#### 実施例 2

反応時間を12時間に代えて5時間とする以外は、実施例  
1と同様にして反応を行った。

15 その結果、重量平均分子量6300（平均重合度53程度）  
のメチルフェニルポリシランが収率37.3%で得られた。

#### 実施例 3

Mg量を6.0gに代えて12.0gとする以外は、実施例1と同  
様にして反応を行った。

20 その結果、重量平均分子量22800（平均重合度190程度）  
のメチルフェニルポリシランが収率56.4%で得られた。

#### 実施例 4

Mg量を6.0gに代えて3.0gとし、攪拌時間を72時間とす

る以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。

その結果、重量平均分子量 17100 (平均重合度 143 程度) のメチルフェニルポリシランが収率 35.2% で得られた。

#### 実施例 5

- 5     Mg に代えて Mg 合金 (Mg=91%、Al=6%、Zn=3%) 6.6g を用いる以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。

その結果、重量平均分子量 13000 (平均重合度 108 程度) のメチルフェニルポリシランが収率 38.5% で得られた。

#### 実施例 6

- 10    メチルフェニルジクロロシランの量を 12.8ml (80mmol) とする以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。

その結果、重量平均分子量 24600 (平均重合度 205 程度) のメチルフェニルポリシランが収率 30.3% で得られた。

#### 実施例 7

- 15    メチルフェニルジクロロシランの量を 3.2ml (20mmol) とする以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。

その結果、重量平均分子量 12900 (平均重合度 108 程度) のメチルフェニルポリシランが収率 50.7% で得られた。

#### 実施例 8

- 20    LiCl の量を 0.8g とする以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。

その結果、重量平均分子量 16200 (平均重合度 135 程度)

のメチルフェニルポリシランが収率44.9%で得られた。

#### 実施例 9

LiClの量を3.2gとする以外は、実施例1と同様にして反応を行った。

- 5      その結果、重量平均分子量14300（平均重合度119程度）のメチルフェニルポリシランが収率36.5%で得られた。

#### 実施例 10

FeCl<sub>2</sub>量を1.92gとする以外は実施例1と同様にして反応を行った。

- 10      その結果、重量平均分子量14000（平均重合度117程度）のメチルフェニルポリシランが収率42.1%で得られた。

#### 実施例 11

FeCl<sub>2</sub>の量を0.48gとする以外は、実施例1と同様にして反応を行った。

- 15      その結果、重量平均分子量16400（平均重合度137程度）のメチルフェニルポリシランが収率51.0%で得られた。

#### 実施例 12

溶媒としてTHF45mlとトルエン15mlとの混合液を用いる以外は実施例1と同様にして反応を行った。

- 20      その結果、重量平均分子量13800（平均重合度115程度）のメチルフェニルポリシランが収率44.7%で得られた。

#### 実施例 13



溶媒としてTHF30mlとトルエン30mlとの混合液を用いる以外は実施例1と同様にして反応を行った。

その結果、重量平均分子量15100（平均重合度126程度）のメチルフェニルポリシランが収率42.2%で得られた。

5 実施例 1 4

溶媒として1,2-ジメトキシエタン60mlを用いる以外は実施例1と同様にして反応を行った。

その結果、重量平均分子量13600（平均重合度113程度）のメチルフェニルポリシランが収率40.4%で得られた。

10 実施例 1 5

モノマーとしてp-エチルフェニルメチルジクロロシラン8.76g(40mmol)を用いる以外は実施例1と同様にして反応を行った。

その結果、重量平均分子量15400（平均重合度128程度）のp-エチルフェニルポリシランが収率41.0%で得られた。

15 実施例 1 6

モノマーとしてシクロヘキシルメチルジクロロシラン7.84g(40mmol)を用いる以外は実施例1と同様にして反応を行った。

20 その結果、重量平均分子量18200（平均重合度152程度）のシクロヘキシルメチルポリシランが収率38.9%で得られた。

## 実施例 17

モノマーとしてメチルフェニルジクロロシラン3.82g(20mmol)とジメチルジクロロシラン1.87g(20mmol)を用いる以外は実施例1と同様にして反応を行った。

- 5     その結果、重量平均分子量11440(平均重合度129程度)のメチルフェニル-ジメチル共重合ポリシランが収率37.9%で得られた。

## 実施例 18

- 10    金属ハロゲン化物として $\text{FeCl}_3$ を1.23g用いる以外は実施例1と同様にして反応を行った。

その結果、高分子量のポリシランが高収率で得られた。

## 実施例 19

金属ハロゲン化物として $\text{FeBr}_2$ を1.63g用いる以外は実施例1と同様にして反応を行った。

- 15    その結果、高分子量のポリシランが高収率で得られた。

## 実施例 20

金属ハロゲン化物として $\text{AlCl}_3$ を1.01g用いる以外は実施例1と同様にして反応を行った。

その結果、高分子量のポリシランが高収率で得られた。

## 20 実施例 21

金属ハロゲン化物として $\text{ZnCl}_2$ を1.03g用いる以外は、実施例1と同様にして反応を行った。

その結果、高分子量のポリシランが高収率で得られた。

#### 実施例 2 2

金属ハロゲン化物として $\text{SnCl}_2$ を1.44g用いる以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。

- 5      その結果、高分子量のポリシランが高収率で得られた。

#### 実施例 2 3

金属ハロゲン化物として $\text{CoCl}_2$ を0.98g用いる以外は実施例 1 と同様にして反応を行った。

その結果、高分子量のポリシランが高収率で得られた。

#### 10    実施例 2 4

金属ハロゲン化物として $\text{VCl}_2$ を0.92g用いる以外は実施例 1 と同様にして反応を行った。

その結果、高分子量のポリシランが高収率で得られた。

#### 実施例 2 5

- 15      金属ハロゲン化物として $\text{TiCl}_4$ を1.44g用いる以外は実施例 1 と同様にして反応を行った。

その結果、高分子量のポリシランが高収率で得られた。

#### 実施例 2 6

- 20      金属ハロゲン化物として $\text{PdCl}_2$ を1.34g用いる以外は実施例 1 と同様にして反応を行った。

その結果、高分子量のポリシランが高収率で得られた。

#### 実施例 2 7

金属ハロゲン化物として $\text{SmCl}_2$ を1.68g用いる以外は実施例1と同様にして反応を行った。

その結果、高分子量のポリシランが高収率で得られた。

#### 実施例 28

- 5 金属ハロゲン化物として $\text{SmI}_2$ を3.06g用いる以外は実施例1と同様にして反応を行った。

その結果、高分子量のポリシランが高収率で得られた。

#### 比較例 1

- 10 三方コックを装着した内容積100mlのナスフラスコ内に粒状のアルミニウム6.8g、無水塩化リチウム( $\text{LiCl}$ )1.6gおよび無水塩化第一鉄( $\text{FeCl}_2$ )0.96gを収容し、 $50^\circ\text{C}$ で1mmHgに加熱減圧して、収容物を乾燥した後、乾燥アルゴンガスを反応器内に導入し、さらに予めナトリウム-ベンゾフェノンケチルで乾燥したテトラヒドロフラン60mlを加え、室温で約30分攪拌した。これに予め蒸留により精製したメチルフェニルジクロロシラン6.4ml(40mmol)をシリ
- 15 ンジで加え、室温で約12時間攪拌した。反応終了後、反応液を1N塩酸50ml中に投入し、さらにエーテル100mlで抽出した。エーテル層を純水50mlで2回洗浄し、エーテル層
- 20 を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、エーテルを留去した。生成物を分析した結果、ポリシランは生成していないことがわかった。

## 比較例 2

- 三方コックを装着した内容積100mlのナスフラスコに粒状のマグネシウム6.0gおよび無水塩化リチウム( $\text{LiCl}$ )1.6gを収容し、50℃で1mmHgに加熱減圧して、収容物を乾燥した後、乾燥アルゴンガスを反応器内に導入し、さらに5 予めナトリウム-ベンゾフェノンケチルで乾燥したテトラヒドロフラン60mlを加え、室温で約30分攪拌した。これに予め蒸留により精製したメチルフェニルジクロロシラン6.4ml(40mmol)をシリンジで加え、室温で約12時間攪拌した。生成物を分析した結果、ポリシランは生成して10 いないことがわかった。

## 比較例 3

- 三方コックを装着した内容積100mlのナスフラスコ内に粒状のマグネシウム6.0gおよび無水塩化第一鉄( $\text{FeCl}_2$ )0.96gを収容し、50℃で1mmHgに加熱減圧して、収容物を乾燥した後、乾燥アルゴンガスを反応器内に導入し、さらに15 予めナトリウム-ベンゾフェノンケチルで乾燥したテトラヒドロフラン60mlを加え、室温で約30分攪拌した。これに予め蒸留により精製したメチルフェニルジクロロシラン6.4ml(40mmol)をシリンジで加え、室温で約12時間攪拌した。生成物を分析した結果、ポリシランは生成して20 いないことがわかった。

## 実施例 29

三方コックを装着した内容積100mlのナスフラスコ(反応器)に、粒状のマグネシウム10.0g、無水塩化リチウム(LiCl)2.66g、無水塩化第一鉄( $\text{FeCl}_2$ )1.60gを収容し、5  
0℃で1mmHgに加熱減圧して、収容物を乾燥した後、乾燥  
アルゴンガスを反応器内に導入し、さらに予めナトリウム-ベンゾフェノンケチルで乾燥したテトラヒドロフラン  
44.4mlを加え、室温で約30分攪拌した。これに予め蒸留  
により精製したメチルフェニルジクロロシラン12.7g(66.  
6mmol)をシリンジで加え、室温で約12時間攪拌した。攪  
拌は、直径7mm、長さ30mmのマグネットチップを反応器に  
入れ、マグネティックスターラー(回転数1350rpm)を用い  
て行った。

反応終了後、反応液にエーテル100mlを加えて溶解する  
金属塩の大半を塩析させた後、濾過することにより、金  
属塩を除去した。

次いで、エーテル層に1N塩酸50ml中に投入し、抽出し  
た。エーテル層を純水50mlで2回洗浄し、無水硫酸マグネ  
シウムで乾燥した後、エーテルを留去して低分子量体を  
含んだ粗ポリシランを得た。次いで、粗ポリシランを良  
溶媒テトラヒドロフラン20ml、貧溶媒エタノール400mlを  
用いて再沈殿した。

その結果、重量平均分子量18800（平均重合度157程度）のメチルフェニルポリシランが収率52%で得られた。

### 実施例 3 0

5 金属塩として無水塩化第1鉄に代えて無水塩化亜鉛( $ZnCl_2$ )1.72gを使用する以外は、実施例29と同様にして反応を行った。

その結果、重量平均分子量16600（平均重合度138程度）のメチルフェニルポリシランが収率51%で得られた。

### 実施例 3 1

10 金属塩として無水塩化銅( $CuCl_2$ )1.70gを使用するとともに、攪拌時間を72時間とする以外は、実施例29と同様にして反応を行った。

その結果、重量平均分子量17900（平均重合度149程度）のメチルフェニルポリシランが収率56%で得られた。

### 15 実施例 3 2

反応時間を12時間に代えて5時間とする以外は、実施例30と同様にして反応を行った。

その結果、重量平均分子量6300（平均重合度53程度）のメチルフェニルポリシランが収率37.3%で得られた。

### 20 実施例 3 3

マグネティックスターラーの回転数を1350rpmに代えて720rpmとする以外は、実施例30と同様にして反応を行

った。

その結果、重量平均分子量8300（平均重合度69程度）のメチルフェニルポリシランが収率33.1%で得られた。

#### 実施例 3 4

- 5 Mg量を10gに代えて15gとし、攪拌時間を8時間とする以外は、実施例 3 0と同様にして反応を行った。

その結果、重量平均分子量14400（平均重合度120程度）のメチルフェニルポリシランが収率47.8%で得られた。

#### 実施例 3 5

- 10 Mg量を10gに代えて5gとし、攪拌時間を72時間とする以外は、実施例 3 0と同様にして反応を行った。

その結果、重量平均分子量16000（平均重合度133程度）のメチルフェニルポリシランが収率35.2%で得られた。

#### 実施例 3 6

- 15 原料としてメチルフェニルジクロロシラン12.7gに代えてn-ヘキシルメチルジクロロシラン13.2g(66.6mmol)を使用する以外は、実施例 3 0と同様にして反応を行った。

その結果、重量平均分子量13900（平均重合度94程度）のn-ヘキシルメチルポリシランが収率44.9%で得られた。

#### 20 実施例 3 7

原料としてメチルフェニルジクロロシラン12.7gに代えてn-ヘキシルメチルジクロロシラン6.6g(33.3mmol)とメ



チルフェニルジクロロシラン6.4g(33.3mmol)との混合物  
を使用する以外は、実施例30と同様にして反応を行っ  
た。

- 5      その結果、重量平均分子量20700（平均重合度169程度）  
のn-ヘキシルメチル-メチルフェニル共重合ポリシラン  
が収率41.9%で得られた。

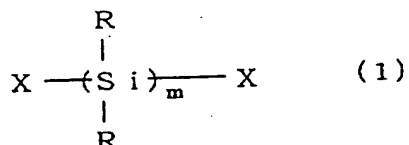
#### 実施例38

- 原料としてメチルフェニルジクロロシラン12.7gに代え  
てシクロヘキシルメチルジクロロシラン6.5g(33.3mmol)、  
10      とメチルフェニルジクロロシラン6.4g(33.3mmol)との混  
合物を使用する以外は、実施例30と同様にして反応を  
行った。

- その結果、重量平均分子量19100（平均重合度155程度）  
のシクロヘキシルメチル-メチルフェニル共重合ポリシ  
15      ランが収率49.0%で得られた。

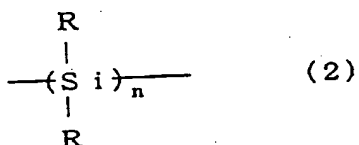
## 請 求 の 範 囲

1. ポリシラン類の製造方法であって、一般式



5

(式中  $m$  は、1～3である：Rは、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基またはシリル基を表す。 $m=1$ の場合には2つのRが、 $m=2$ の場合には4つのRが、 $m=3$ の場合は6つのRが、それぞれ同一でもあるいは2つ以上が相異なっているもよい：Xは、ハロゲン原子を表す)  
10 10 示されるジハロシランを非プロトン性溶媒中でLi塩および金属ハロゲン化物の共存下にMgまたはMg合金を作用させることにより、一般式



15

(式中Rは、出発原料に対応して上記に同じ：nは、2～1000である)で示されるポリシランを形成させることを特徴とする方法。

20 2. Li塩として、LiClを使用する請求項1に記載の方法。

3. 金属ハロゲン化物として、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeBr}_2$ 、 $\text{FeBr}_3$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlBr}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、Co

$\text{Cl}_2$ 、 $\text{VCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{SmCl}_2$ および $\text{SmI}_2$ の少なくとも1種を使用する請求項1または2に記載の方法。

4. 金属ハロゲン化物として、 $\text{FeCl}_2$ を使用する請求項3に記載の方法。

5. 5. 金属ハロゲン化物として、 $\text{CuCl}_2$ を使用する請求項3に記載の方法。

6. 金属ハロゲン化物として、 $\text{ZnCl}_2$ を使用する請求項3に記載の方法。

10

15

20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP97/04893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> C08G77/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> C08G77/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-316303, A (Osaka Gas Co., Ltd.), December 5, 1995 (05. 12. 95), Claims (Family: none)	1-6
A	JP, 4-178430, A (Canon Inc.), June 25, 1992 (25. 06. 92), Claims (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
April 2, 1998 (02. 04. 98)

Date of mailing of the international search report  
April 14, 1998 (14. 04. 98)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>°</sup> C08G 77/60

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>°</sup> C08G 77/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 7-316303, A (大阪瓦斯株式会社) 5. 12月. 1995 (05. 12. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	J P, 4-178430, A (キヤノン株式会社) 25. 6月. 1992 (25. 06. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 04. 98

国際調査報告の発送日

14.04.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮坂 初男

4 J 7729

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3459